Zur

Kenntnis des Di-Methyl-para-Toluidins

Über die Kondensation von

Phenanthrenchinon mit Phenylhydrazin.

Inaugural-Dissertation

vorgelegt

der hohen philosophischen Facultät

der

Universität Basel

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

von

GEORGE GRANT HEPBURN

B. Sc. der Universität St. Andrews.

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser

1894.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0066

Zur

Kenntnis des Di-Methyl-para-Toluidins

Über die Kondensation von

Phenanthrenchinon mit Phenylhydrazin.

Inaugural-Dissertation

vorgelegt

der hohen philosophischen Facultät

der

Universität Basel

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

von

GEORGE GRANT HEPBURN

B. Sc. der Universität St. Andrews.

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser

1894.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden im Laboratorium der städt. Chemieschule zu Mülhausen i. E. unter der Leitung und auf Anregung des Herrn Professor Dr. Emilio Nœlting ausgeführt.

Ich bitte meinen hochgeschätzten Lehrer für seine freundliche Unterstützung bei meinen Studien und in dieser Arbeit meinen tiefen, bleibenden Dank entgegenzunehmen.

ZUR KENNTNIS DES DI-METHYL-PARA-TOLUIDINS.

Einleitung.

Im Jahre 1872 hat Hofmann[1]) nach seiner berühmten Methode zur Darstellung von substituierten Aminen bei eintägigem Erhitzen von Di-Methyl-Anilin und Jodmethyl auf 220° bis 230° C eine Flüssigkeit erhalten, aus welcher ein Di-Methyl-toluidin vom Siedepunkt 186° C leicht zu isolieren war. Mit viel grösserer Schwierigkeit gelang es ihm, aus dem von 195° bis 220° distillierenden Teil dieser Flüssigkeit ein zweites Di-Methyl-Toluidin vom Siedepunkt 205° C zu isolieren. Um zu entscheiden, ob dieses bei 205° C siedende Di-Methyl-Toluidin, Dimethyliertes-para-Toluidin sei, unterwarf er hierauf para-Toluidin einer successiven dreifachen Methylierung, behandelte die so gewonnene Ammonium-Base mit Silberoxyd, erhielt aber eine Flüssigkeit, die bei 210° C siedete. In diesen drei bei 186°, 205° und 210° siedenden Flüssigkeiten vermutete er die drei möglichen Di-Methyl-Toluidine: ortho, para und meta.

Fünf Jahre später hat Thomsen[2]) bei der Einwirkung von Jodmethyl auf para-Toluidin auch eine Flüssigkeit vom Siedepunkt 208° C erhalten.

Im Jahre 1884 gaben Hübner, Tölle und Athenstädt[3]) eine Beschreibung ihrer Methode zur Darstellung des reinen Di-

[1]) Ber. V. 704.
[2]) Ber. X. 1586.
[3]) Ann. 224. 336.

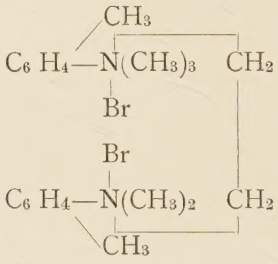
Methyl-para-Toluidins. Im ganzen Grossen beruht dieselbe auf der Hofmannschen, jedoch werden die verschiedenen Methylierungsprodukte sorgfältiger getrennt.

Heutzutage wird Di-Methyl-para-Toluidin im grossen aus salzsaurem para Toluidin und Methylalkohol erhalten.

Verbindungen und Derivate des Di-Methyl-para-Toluidins sind bis jetzt fast gar keine dargestellt worden.

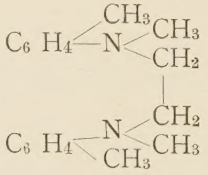
Im Jahre 1879 stellten Wurster und Roser[1]) das Ferro- und Ferri-cyanwasserstoffsaure Doppelsalz des Di-Methyl-para-Toluidins dar als ein weisses, respective gelbes Pulver, welchen sie die Formeln $[C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot N(CH_3)_2]_2 \cdot H_4Fe(Cn)_3 \cdot H_2O$, respective $[C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot N(CH_3)_2]_4 \cdot H_6Fe_2(Cn)_{12} \cdot 5H_2O$ auf Grund ihrer Analysen gaben.

Hübner, Tölle und Athenstädt[2]) fanden in ihrer bereits erwähnten Arbeit, dass bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Dimethyl-para-Toluidin ein Körper von der Formel



(Aethylen-di-Tolyl-di-Methylammoniumbromid)

neben kleinen Mengen von

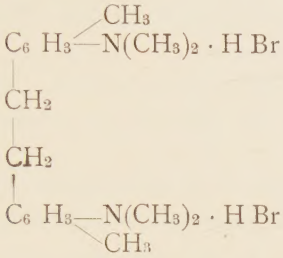


(Aethylen-di-Tolyl-Methylamin)

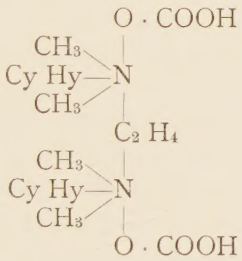
[1]) Ber. XII. 1822.

[2]) Ann. 224. 331.

entstehe. Über die Konstitution des ersteren sind sie nicht im klaren. Sie schlagen auch die Formel



vor. Mit Silbercarbonat behandelt geht dieses Ammoniumbromid in den Körper:



über, welcher beim Kochen mit Wasser leicht in Aethylen-di-Tolylamin unter Bildung von Methylalkohol und Kohlendioxyd überging.

Monnet, Reverdin und Noelting[1]) fanden, dass Amylnitrit ohne Einwirkung auf Di-Methyl-para-Toluidin ist, und ferner dass es kein Methylviolett liefert.

Dies sind ungefähr alle uns bis jetzt zugänglichen Arbeiten über das Di-Methyl-para-Toluidin und dessen Derivate.

[1]) Ber. XI. 2281.

Experimenteller Teil.

Das für diese Arbeit verwendete Di-Methyl para-Toluidin siedete bei 204° C, unkorrigiert — also wohl bei 208° C.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Di-Methyl-p.-Toluidin.

Ein Molekül (33.7 gr.) des Amins wurde in vier Molekülen verdünnter Salzsäure gelöst, und zwei Moleküle (34.5 gr.) Natriumnitrit in verdünnter Lösung tropfenweise unter starker Kühlung bei —6° bis —7° C eingetragen. Die Lösung wurde braun, und nachdem ungefähr ein Drittel des Natriumnitrit eingetragen war, begann sich ein fast farbloser Körper auszuscheiden. Nachdem die Reaktionsmenge über Nacht stehen gelassen war, wurden die Krystalle abfiltriert und getrocknet. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol hatten sie den konstanten Schmelzpunkt von 50° C. Die Ausbeute betrug 5.4 gr. — also 14.4 % der Theorie.

Aus Alkohol krystallisiert dieser Körper in grossen, citrongelben Prismen. In Alkohol, Aether und Benzol ist er leicht löslich, und zeigt die Liebermann'sche Reaktion für Nitrosokörper sehr schön.

0.1888 gr. Substanz gab 0.44275 gr. CO_2 und 0.1155 gr. H_2O und 0.147 gr. Substanz gab bei 743 mm. Druck, und 18°C, 24.6c.c.N. Dies entspricht:

	Gefunden:	Für $C_8H_{10}N_2O$ berechnet:
C.	63.94 %	64.00 %
H.	6.79 %	6.66 %
N.	18.87 %	18.66 %

Die aufgelöste Formel wäre dann durch $C_6H_4 \cdot \overset{(1)}{N}(CH_3 \cdot NO) \cdot \overset{(4)}{CH_3}$ darzustellen.

Der flüssige Teil der Reaktionsmenge wurde nach dem Abfiltrieren des Nitrosamins mit Natronlauge versetzt, mit

Aether extrahiert, der ätherische Extrakt über festem Natriumhydrat getrocknet und der Aether abdestilliert. Die zurückbleibende braune Flüssigkeit gab folgende Fraktionen:

	Temperatur:	Gewicht des Destillats:	Farbe:
(a)	0—200° C	———	———
(b)	200—220° C	19.6 gr.	Bräunlich
(c)	220—270° C	3.2 »	Rötlich
(d)	270—280° C	3.6 »	Dunkel Rot

Gesamtgewicht des Destillats: 26.4 gr.

Alle die Fraktionen, aber insbesondere (b) und (c) zeigten den Geruch des Dimethyl-para-Toluidins, und Versuche einen festen Körper — vermutlich einen Nitrokörper — aus (c) und (d) zu isolieren waren vergebens. Das als Ausgangsmaterial angewandte Dimethylparatoluidin hatte sich als monofrei erwiesen. Um zu sehen, ob eventuell in den höher siedenden Anteilen ein sekundäres Amin enthalten sei, wurde eine kleine Portion der Fraktionen (b), (c), und (d) mit Acetanhydrid versetzt, einige Zeit erhitzt und in Wasser gegossen. Weder direkt, noch auf Zusatz von Alkali schied sich eine Acetylverbindung aus. Sekundäre Amine waren also nicht vorhanden.

Es ist anzunehmen, dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Dimethyl-p-toluidin der grösste Teil desselben unverändert bleibt, während ein Teil in Nitrosomethyl-paratoluidin und ein anderer in ein Nitroderivat übergeführt wird.

Nitrierung des Di-Methyl-p-Toluidins.

40 gr. Di-methyl-para-toluidin wurden in 400 gr. gew. Schwefelsäure (66° Bé.) gelöst und nach der Abkühlung ein Gemisch von 30 gr. (1 Molekül) Salpetersäure von 40.4° Bé. und 60 gr. gew. Schwefelsäure, unter gleichzeitiger Kühlung langsam eingetragen. Die Temperatur wurde unter 5° C gehalten.

Während der Operation schied sich eine grosse Menge farbloser Krystalle am Boden des Gefässes aus.

Nachdem das Reaktionsprodukt durch dreizehn Stunden im Eisschranke stehen gelassen war, wurde es auf fünfhundert Gramm Eis gegossen, und die saure Flüssigkeit mit Natriumbicarbonat vorsichtig neutralisiert. Anfangs schied sich eine kleinere Menge eines schmutzig-rotbraunen Körpers, dann eine grössere Menge eines tiefroten Körpers aus. Die zwei Fällungen wurden gesondert abfiltriert, mit Wasser gut gewaschen und aus heissem Alkohol zweimal umkrystallisiert. Beide zeigten hierauf den gleichen Schmelzpunkt von 37.5° C.

Die Ausbeute auf Mono-nitro-di-methyl-para-toluidin berechnet war fast quantitativ.

0.216 gr. Substanz gab 0.47245 CO_2 und 0.1309 gr. H_2O.
0.16 gr. Substanz gab bei 746.5 mm. Druck und 23° C, 21.9 cc. N. dann

	Gefunden:	Für $C_9H_{12}N_2O_2$ berechnet:
C.	59.65 %	60.00 %
H.	6.73 %	6.66 %
N.	15.14 %	15.55 %

Da nun erstens, die Resultate der Elementar-Analyse dieses Körpers mit der Formel $C_6H_3 \cdot N(CH_3)_2 \cdot NO_2 \cdot CH_3$ übereinstimmen; zweitens, derselbe aus Di-methyl-para-toluidin dargestellt wird; und drittens, wie später gezeigt werden wird, bei Reduktion und Kopulierung mit Diazobenzolchlorid ein Chrysoïdin liefert, so ist es bewiesen, dass er die Konstitution

$$C_6H_3 \cdot \overset{(1)}{N}(CH_3)_2 \cdot \overset{(3)}{NO_2} \cdot \overset{(4)}{CH_3}$$ habe.

Mono-nitro-di-methyl-para-toluidin schmilzt bei 37.5° C; ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich. Aus Alkohol krystallisiert es in grossen, roten Prismen. Es verbindet sich mit Salzsäure zu löslichen Salzen; beim Eindampfen der Lösung zur Trockene und nachherigem Zusatz von Wasser wird das Salz unter Ausscheidung des freien Nitrokörpers zersetzt.

Es destilliert unter teilweiser Zersetzung; mit Wasserdampf geht es aber unzersetzt über.

Bei Reduktion in saurer Lösung liefert es leicht das entsprechende Amin, während Ammoniumsulfid es gar nicht angreift (Siehe Seiten 14—16, resp. 11).

Mit Zink und Natronlauge und mit Natriummethylat liefert es leicht das entsprechende azo-Derivat (Siehe Seite 13).

Das Azoxyderivat ist auch mit Zinkstaub und Natronlauge leicht zu erhalten — nicht aber mit Natriummethylat (Siehe Seite 12).

Reduktion des Nitro-di-Methyl-p-Toluidins in alkalischer Lösung.

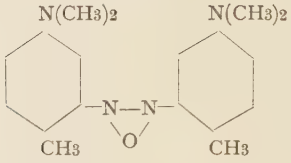
I. Reduktion mittels Ammoniumsulfid.

5 gr. des Nitrokörpers wurden in Alkohol gelöst, Ammoniumhydroxyd zugesetzt und die Menge während sieben Stunden unter Rückflusskühlung und Durchleiten eines starken Schwefelwasserstoff-Stromes auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Beendigung dieser Zeit war die Farbe der alkoholischen Lösung unverändert. Der Inhalt des Reaktions-Gefässes wurde auf dem Wasserbade eingedampft, mit Salzsäure versetzt und wieder eingedampft. Bei der Abkühlung schied sich eine Masse roter Krystalle aus, welche bei Zusatz von Wasser eine dunklere, rote Farbe, und zwar die des angewandten Nitrokörpers zeigten. Die Krystalle wurden abfiltriert und liessen sich durch ihren Schmelzpunkt als unveränderten Nitrokörper erweisen.

Das Filtrat zeigte, diazotiert und mit R-salz versetzt, keine Reaktion auf Azokörper. Es hätte aber, wenn Reduktion des Nitrokörpers stattgefunden hätte, Bismarkbraun geben sollen.

Es fand mithin bei Behandlung des Nitrokörpers mit Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung keine Reduktion der Nitro-Gruppe statt.

II. Darstellung von Azoxy-di-Methyl-p-Toluidin.



4 gr. (1 Molekül) Nitro-di-Methyl-para-Toluidin wurden in wenig Alkohol gelöst, 8·6 gr. Natronlauge von 38 Bé. zugefügt, das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt und 2·7 gr. (3 Atome) Zinkstaub nach und nach unter tüchtigem Schütteln und fortgesetztem Erwärmen auf dem Wasserbade eingetragen. Der Kolbeninhalt nahm eine dunklere Farbe an, und wurde von dem Zinkhydroxyd abfiltriert. Beim Abkühlen schied sich eine grosse Menge roter Krystalle aus. Dieselben wurden abfiltriert und mit Alkohol und Wasser gewaschen. Aus Alkohol einmal umkrystallisiert schmolzen sie bei 125·5° C.

0.18575 gr. Substanz gab 0.4681 gr. CO_2 und 0.1275 gr. H_2O und 0.1385 gr. Substanz bei 744.7 mm. Druck und 22.8° C gab 22.7 cc. N.

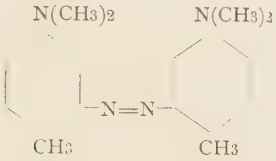
	Gefunden:	Für $C_{18}H_{24}N_4O$ berechnet:
C.	68.72 %	68.91 %
H.	7.62 %	7.69 %
N.	18.11 %	17.95 %

Versuche, die Reduktion des Nitro-di-Methyl-p-Toluidins mit Natriummethylat statt Zinkstaub durchzuführen, lieferten dunkelrote bis schwarze Schmieren, aus welchen nur kleine Mengen der Azoxy-Verbindung bei Behandlung derselben mit Ligroin isoliert werden konnten.

Das Azoxy-di-Methyl-p-Toluidin ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Ligroin weniger löslich. Aus Alkohol krystallisiert es in langen, roten Nadeln, die bei 125.5° C schmelzen.

Seiner Bildungsweise entsprechend, hat der Azoxykörper die oben angeführte Konstitution.

III. Darstellung von Azo-di-Methyl-p-Toluidin.



10 gr. Nitro-di-Methyl-p-Toluidin wurden in 50 gr. Alkohol gelöst und 14 gr. achtzigprozentigen Zinkstaub hinzugefügt. Dieses Gemisch wurde dann auf dem Wasserbade unter portionweisem Eintragen von Natronlauge von 38 Bé. erhitzt, und von Zeit zu Zeit tüchtig geschüttelt bis zur vollständigen Entfärbung. Zuerst nahm die Flüssigkeit wegen der Bildung der Azoxy- und Azo-Verbindungen eine dunklere Farbe an, welche nach und nach bis zur totalen Entfärbung verschwand. Die farblose Flüssigkeit, welche sich schnell rot färbte, wurde von dem Zinkhydroxyd abfiltriert, das letztere mit Alkohol extrahiert, die Extraktionslösung mit dem Filtrat gemischt und das Ganze unter Durchleitung von Luft auf dem Wasserbade eingedampft. Beim Abkühlen schied sich eine grosse Menge schöner, roter Krystalle aus, welche nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 158° C schmolzen.

0.19625 gr. Substanz gab 0.52415 gr. CO_2 und 0.14375 gr. H_2O und 0.2715 gr. Substanz bei 753.5 mm. Druck und 16.5° C gab 43.7 c. c. N. dann

	Gefunden:	Für $C_{18}H_{24}N_4$ berechnet:
C.	72.84 %	72.97 %
H.	8.14 %	8.11 %
N.	18.43 %	18.92 %

Dieses Azo-di-Methyl-p-Toluidin wurde auch bei Reduktion des Nitro-di-Methyl-p-Toluidins mit Natriummethylat erhalten. Das so erhaltene Produkt aber war mit Unreinigkeiten gemengt, von welchen es befreit werden konnte, und zwar: Erstens, durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Blutkohle und dreimaliger Krystallisation des so gereinigten Produktes; Zweitens, durch Erhitzen des Produktes mit hun-

dertprozentiger Schwefelsäure während einer Stunde, Giessen der Lösung in Wasser, Ausfällen mit Natronlauge und einmaliger Umkrystallisation der ausgefällten Azo-Verbindung aus Alkohol.

Das Azo-di-Methyl-p-Toluidin ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich. Aus Alkohol krystallisiert es in roten, dicken Nadeln, welche bei 158° C schmelzen.

Seiner Bildungsweise nach kommt ihm die oben angeführte Formel zu.

Für die Darstellung dieses Körpers ist die Reduktionsmethode mit Zinkstaub und Natronlauge sowohl wegen der grösseren Ausbeute als der grösseren Reinheit des Reaktionsproduktes der mittelst Natriummethylats weit vorzuziehen.

Reduktion des Nitro-di-Methyl-p-Toluidins in saurer Lösung.

I. Mittelst Zinn und Salzsäure und Fällung des Zinns durch Schwefelwasserstoff.

20 gr. (ein Molekul) feingepulvertes Nitro-di-Methyl-p-Toluidin wurden allmählich bei gewöhnlicher Temperatur in ein Reaktionsgemisch von 40 gr. Zinn und 105 gr. gewöhnlicher Salzsäure eingetragen und das Ganze nachher auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt. Die Reduktion ging sehr leicht. Die Lösung des reduzierten Nitrokörpers schied bei starker Kühlung eine grosse Menge Krystalle (Zinndoppelsalz) aus. Diese wurden abfiltriert und das Zinn, sowie das der Mutterlaugen, jedes für sich, mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Die von dem Schwefelzinn befreiten Lösungen wurden nun im Schwefelwasserstoff-Strom auf ein kleineres Volumen eingedampft und mit Wasser verdünnt. Beim Alkalischmachen mit Natronlauge schied sich ein dunkelgrauer Körper aus. Dieser schmolz nach Kochen mit Blutkohle und zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 53° C.

0.20225 gr. der Substanz gab 0.53225 gr. CO_2 und 0.1696 gr. H_2O. und 0.283 gr. der Substanz bei 745 mm. Druck und 19.5° C, 44.6 c. c. N. Dies entspricht:

	Gefunden:	Für $C_9H_{14}N_2$ berechnet:
C.	71.77 %	72.00 %
H.	9.32 %	9.33 %
N.	18.34 %	18.66 %

Diesem Körper kommt, seiner Darstellungsmethode und der Thatsache entsprechend, dass er mit Diazobenzolchlorid ein Chrysoidin liefert die aufgelöste Formel:

$$C_6 H_3 \cdot \overset{(1)}{N}CH_3)_2 \cdot \overset{(3)}{N}H_2 \cdot \overset{(4)}{C}H_3 \text{ zu.}$$

Die Ausbeute bei dieser Darstellung betrug 251.3 Prozent der von der Theorie verlangten Menge.

II. Mittels Zinn und Salzsäure, Fällung des Amins und Zinns mit Natronlauge und teilweises Lösen des Zinnoxydulhydrats in Überschuss derselben.

130 gr. (ein Molekul) des Nitrokörpers wurden in einem Reaktionsgemenge von 870 gr. (zehn Moleküle) gewöhnlicher Salzsäure und 267 gr. (drei Atome) Zinn langsam eingetragen. Während des Eintragens wurde die Temperatur nie über 35° C. steigen gelassen. Die Reaktionsmasse wurde endlich auf dem Wasserbade während zehn Minuten erhitzt. Bei der Abkühlung schied sich eine grosse Menge von Krystallen aus, welche abfiltriert wurden. Die Krystalle und Mutterlauge wurden getrennt weiter behandelt. Die Krystalle wurden in Wasser gelöst und diese Lösung, sowie die Mutterlauge mit überschüssiger Natronlauge versetzt. Das aus beiden ausgeschiedene Diamin wurde von dem teilweise ungelösten Zinnoxydulhydrat durch Extraktion mit Aether getrennt und die aetherischen Lösungen über festem Kalihydrat getrocknet. Der Aether wurde dann abgedampft und das schöne, weisse, hinterbleibende Amin für sich im Luftbad bei 268°—269° C. destilliert. Das aus der Lösung der Krystalle sowohl als aus der Mutterlauge resultierende Destillat sah bei der Abkühlung schön weiss aus und erstarrte vollständig.

Ausbeute:

(1) Aus den Krystallen 70 gr.
(2) Aus den Mutterlaugen 20 „
Summa: 90 gr.

Dies gleicht 83 Prozent der theoretischen Menge.

Diese Methode empfiehlt sich am besten zur Darstellung des Diamins.

III. Mittelst Zinkstaub und Salzsäure und nachherige Fällung des Amins mit Natronlauge und Lösen des gebildeten Zinkhydrats in derselben.

10 gr. Nitro-di-Methyl. p. Toluidin wurden in sieben und ein halb Moleküle Salzsäure gelöst und 24 gr. Zinkstaub bei gewöhnlicher Temperatur allmählich eingetragen. Die Reduktion ging glatt vor sich. Nachdem sie vollendet war, wurden 180 gr. Natronlauge von 36° Bé. in das Reaktionsgemenge unter Zusatz von Eis eingegossen, wobei das Diamin sich in schönen, weissen Flocken ausschied. Es wurde abfiltriert, getrocknet in 50 c.c. Benzol gelöst und die Lösung von einem 0.9 gr. wiegenden, anorganischen Rückstand abfiltriert. Beim Eindampfen zur Krystallisation erhielt man 6.8 gr. braunes Diamin, das bei 50—51° C. schmolz.

Ausbeute: 82 3 % der Theorie. Bei einem zweiten Versuch mit 55 gr. Nitrokorper betrug die Ausbeute des Diamins 74.1 % der theoretischen Menge.

Eigenschaften des Diamins: Das Diamin hat die Formeln $C_6H_3 \cdot \overset{(1)}{N}CH_3)_2 \cdot \overset{(3)}{N}H_2 \cdot \overset{(4)}{C}H_3$ (siehe Seite 21) und ist daher ein Dimethyl-di-Amidotoluol. Es ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich. Aus Alkohol krystallisiert es in grossen, breiten, aus Aether in langen, feinen, oft bis zu einige Centimeterlänge anschiessenden, farblosen Nadeln. An der Luft bräunen sie sich, schmelzen bei 53° C. und destillieren bei 269° C. (unkorrigiert Bar. Druck 741.5 mm.) unzersetzt. In Gegenwart von Unreinigkeiten erleidet das Diamin ziemlich

starke Zersetzung bei der Destillation; das Destillat bleibt grossenteils flüssig und riecht stark nach Ammoniak. Mit Säuren verbindet es sich leicht zu in wasserlöslichen und sehr hygroskopischen Salzen. Versuche, die Salzsäure- und Schwefelsäure-Salzen zu isolieren, waren vergeblich. Mit Zinnchlorid stellt es ein Doppelsalz dar (siehe unten). Wegen seiner leichten Oxidierbarkeit war es unmöglich, ein Platindoppelsalz des Diamins darzustellen. Mit zwei Molekülen Pikrinsäure verbindet es sich zu einem Pikrinsäuresalz (siehe Seite 18). Es lässt sich leicht einmal acetylieren — zweimal nicht (Seite 18). Mit Schwefelkohlenstoff liefert es glatt ein Thioharnstoffderivat (Seite 19). Mit Diazobenzolchlorid kondensiert es sich zu einem Chrysoidin (Seite 20). Beim Diazotieren bildet es eine leicht zersetzliche Diazoverbindung, welche beim Kochen mit Wasser ein bei 102.5 ° C schmelzendes Dimethylamidokresol liefert (Seite 23). Mit Benzaldehyd kondensiert es sich zu einem Triphenylmethanderivat (Seite 24).

Zinndoppelsalz des Dimethyl-di-Amido-Toluols.

Der bei der Reduktion von einem Molekül Nitro-di-Methyl-para-Toluidin mit zehn Molekülen Salzsäure und drei Atomen Zinn in der Kälte sich ausscheidende krystallinische Körper wurde aus Wasser zweimal umkrystallisiert und an der Luft bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Krystalle stellen schöne, blass rot-gelbe Blätter dar, schmelzen zwischen 113 bis 116 ° C und sind im Wasser leicht löslich.

Die Analyse bewies sie als ein Zinndoppelsalz des Di-Methyl-di-Amido-Toluols.

2.3774 gr. Substanz bei 140 ° C erhitzt verloren 0.9775 gr. H_2O
und 0.7087 gr. Substanz gab 0.9754 gr. Ag-Cl.
dann

	Gefunden:	Für $C_9H_{14}N_2 \cdot {}_2HCl \cdot SnCl_2 \cdot H_2O$ berechnet:
H_{20}:	4.02 %	4.19 %
Cl:	33.06 %	33.10 %

Das Zinndoppelsalz hat daher die Formel:

$$C_9H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot SnCl_2 \cdot 2H_2O$$

Pikrinsäuredoppelverbindung des Dimethyl-di-Amido-Toluols.

$C_9H_{14}N_2 \cdot 2\ C_6H_2(NO_2)_3OH.$

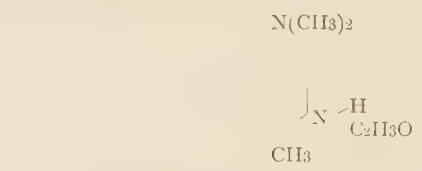
Heisse konzentrierte alkoholische Lösungen des Diamins und der Pikrinsäure wurden miteinander gemengt. Es schied sich in der Kälte ein gelber Körper aus, welcher abfiltriert und aus Alkohol einmal umkrystallisiert wurde.

0.8565 gr. Substanz gab 0.6876 gr. Ammoniumpikrat, welches 0.6401 gr. Pikrinsäure entspricht.

Gefunden:	Für $C_9H_{14}N_2 \cdot 2\ C_6H_2(NO_2)_3OH$ berechnet:
$C_6H_2 \cdot (NO_2)_3 \cdot OH$ 74.73 %	75.33 %

Acetylierung des Di-Methyl-di-Amido-Toluols.

I. Mit Eisessig:
Darstellung des Mono-Aceto-di-Methyl-di-Amido-Toluols.



3 gr. Di-Methyl-di-Amido-Toluol wurden in 6 gr. Eisessig gelöst und während dreizehn und ein halb Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsmenge wurde dann in Wasser gegossen und mit Ammoniak alkalisch gemacht. Bei dieser Behandlung gab es einen schönen, schwach rosa gefärbten Niederschlag, welcher nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 131 ° C schmolz.

0.1564 gr. Substanz gab 0.395 gr. CO_2 und 0.1175 gr. H_2O. und 0.1955 gr. Substanz gab bei 738.5 mm. Druck und 18 ° C 25.3 cc · N.

	Gefunden:	Für $C_{11}H_{16}N_2O$ berechnet:
C.	68.87 %	68.75 %
H.	8.34 %	8.12 %
N.	14.78 %	14.58 %

Ausbeute: 80 · 3 % der theoretischen Menge.

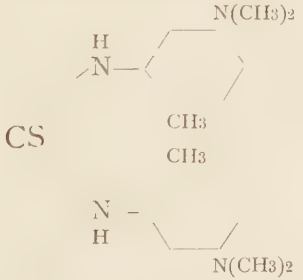
Das Acetoderivat des Di-Methyl-di Amido-Toluols ist in Alkohol, Benzol und Aether sehr leicht, in heissem Wasser ziemlich, in kaltem Wasser wenig löslich. Aus Alkohol und Wasser krystallisiert es in weissen Prismen, die bei 131 ° C schmelzen.

II. Mit Essigsäureanhydrid.

Dieser Versuch sollte die Darstellung des Di-Acetoderivat des Diamins bezwecken.

Die Behandlung des Diamins war die gleiche, wie bei der Darstellung des Monoacetoderivats, ausgenommen, dass das angewandte Diamin (drei Gramm) in so wenig Essigsäure als möglich gelöst und 4.1 gr. Essigsäureanhydrid der Lösung hinzugefügt wurde. Das erhaltene Produkt aber war kein anderes, als das schon beschriebene Mono-Aceto-di-Methyl-di-Amido-Toluol.

Symmetrisch Tetra-Methyl-di-para-Toluidinsulfharnstoff.



3 gr. Di-Methyl-di-Amido-Toluol wurden in Alkohol gelöst, 2 gr. Schwefelkohlenstoff hinzugefügt und die Menge auf dem Wasserbade unter Rückflusskühlung während drei

Stunden erhitzt. In fünf Minuten war die Entwicklung von Schwefelwasserstoff wahrzunehmen. Nach und nach schied sich ein schwach gelb gefärbter Körper aus. Nach der Abkühlung wurde dieser abfiltriert und getrocknet. Aus Alkohol zweimal umkrystallisiert schmolz er bei 155 · 5 ° C.

0.1875 gr. Substanz gab 0.45925 gr. CO_2 und 0.13645 gr. H_2O. und 0.1645 gr. Substanz gab bei 746 mm Druck und 21 ° C, 24.2 cc. N.

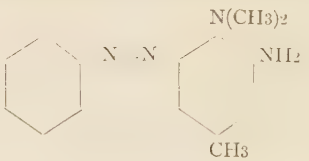
dann

	Gefunden:	Für $C_{19}H_{26}N_4S$ berechnet:
C.	66.80 %	66.66 %
H.	8.08 %	7.60 %
N.	16.42 %	16.37 %

Die Ausbeute betrug 94.2 % der theoretischen Menge.

Dieser Sulfharnstoff stellt ein weisses, amorphes Pulver dar, das bei 155.5 ° C schmolz. In Alkohol und Benzol ist es löslich; in Aether aber unlöslich.

Chrysoidin des Di-Methyl-di-Amido-Toluols.



Benzol-azo-amido-di-methyl-para-toluidin.

Eine alkoholische Lösung eines Moleküles Dimethyl-diamido-toluols wurde tropfenweise in eine wässerige Lösung von einem Molekül Diazobenzolchlorid bei 0 ° C eingetragen. Es schied sich eine grosse Menge eines schön krystallinischen tiefrot gefärbten Körpers — vermutlich das Salzsäuresalz des Chrysoidins — aus. Dieselbe wurde abfiltriert, in Wasser mit einigen Stückchen Eis suspendiert und mit Ammoniak vorsichtig unter Eiskühlung zersetzt, wobei die Farbe einen helleren Ton annahm. Der so erhaltene Körper wurde ab-

filtriert, mit Wasser gut gewaschen und über Nacht über Schwefelsäure in luftverdünntem Raume stehen gelassen. Aus Benzol zweimal umkrystallisiert schmolz er bei 98° C.

0.21375 gr. Substanz gab 0.55375 gr. CO_2 und 0.13675 gr. H_2O und 0.14 gr. Substanz gab bei 748 mm. Druck und 22.5° C, 46.1 cc.N.

dann	*Gefunden:*	Für $C_{15}H_{18}N_4$ berechnet:
C.	70.65 %	70.86 %
H.	7.13 %	7.08 %
N.	36.64 %	36.36 %

Benzolazoamidodimethylparatoluidin schmilzt bei 98° C, ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Ligroin weniger löslich. Aus Benzol krystallisiert es in dunkelroten, blättchenartigen Krystallen.

Indem erstens: nur Diamine der meta Reihe sich mit Diazoverbindungen zu kopulieren fähig sind; zweitens: bei solchen Kopulationen die Azo-Gruppe die para Stellung zu einer von den beiden Amido-Gruppen, und wenn eine von diesen beiden besetzt ist zu der andern einnimmt; drittens: das Dimethyl-di-amido-toluol aus Di-methyl-para-toluidin dargestellt worden ist, und wie eben beschrieben sich mit Diazobenzolchlorid kopuliert: so folgt hieraus, erstens: dass das Dimethyl-diamido-toluol ein Meta-Diamin ist und zweitens: dass das Benzolazoamido-dimethyl-para-toluidin die oben angeführte Formel hat.

Ein zweiter Versuch, das Chrysoidin darzustellen, wurde in folgender Weise ausgeführt: Ein Molekül Anilin wurde mit einem Molekül Natriumnitrit und drei Molekülen Salzsäure diazotiert. Diese diazo-Lösung wurde dann in eine wässerige Lösung von einem Molekül des Diamins, zwei Moleküle Salzsäure und vier Moleküle unentwässertes Natriumacetat unter Eiskühlung langsam eingetragen. Das Acetosalz des Chrysoidins schied sich als ein tiefroter Niederschlag sofort aus. Dasselbe wurde abfiltriert, in Wasser suspendiert und mit Natronlauge zersetzt. Die freie Base schied sich teils ölig, teils fest aus. Dieselbe wurde dann abfiltriert, mit

Wasser gut gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Bei wiederholter fraktionierter Krystallisation erhielt man das reine, bei 98 ° C schmelzende Chrysoidin.

Dieser letzteren Methode der Darstellung ist jedoch die ersterwähnte bei weitem vorzuziehen, weil die Reinigung des freien Chrysoidins durch fraktionierte Krystallisation eine sehr umständliche ist, und bei der erstern, wo die Base sich sofort rein ausscheidet, gänzlich wegfällt.

Chlorhydrat des Benzol-azo-amido-di-methyl-para-Toluidins.

Ein Teil der Krystalle, welche sich beim Eintragen der alkoholischen Lösung des Dimethyl-di-amido-toluols in das Diazobenzolchlorid ausschieden, wurde zweimal aus Wasser umkrystallisiert und darin eine Bestimmung des Chlorgehalts gemacht.

0.673 gr. der Substanz gab 0.3281 gr. Ag Cl.

	Gefunden:	Für $C_{15}H_{18}N_4 \cdot H\,Cl$ berechnet:
dann Cl.	12.05 %	12.22 %

Es heisst daher die Formel $C_{15}H_{18}N_4 \cdot HCl$.

Das Chlorhydrat bildet wasserlösliche schöne rote Nadeln.

Acetat des Benzol-azo-amido-di-methyl-para-Toluidins.

$C_{15}H_{18}N_4 \cdot C_2H_4O_2$

Ein Teil der Krystalle, erhalten beim Eingiessen von dem diazotierten Anilin in die Lösung des mit Natriumacetat versetzten Chlorhydrat des Diamins wurde in Alkohol gelöst, und daraus durch Zusatz von Benzol bis zum konstanten Schmelzpunkt umkrystallisiert.

0.2045 gr. Substanz gab 0.4825 gr. CO_2 und 0.133 gr. H_2O.

	Gefunden:	Für $C_{15}H_{18}N_4 \cdot C_2H_4O_2$ berechnet:
C.	64.33 %	64.56 %
H.	7.18 %	7.01 %

Das Acetat ist in Alkohol leicht löslich und krystallisiert daraus in dunkel-roten, quadratischen Prismen, welche bei 158 ° C unter gleichzeitiger Zersetzung schmelzen. In Aether, Benzol und Ligroin ist es unlöslich.

Meta-Oxy-di-Methyl-para-Toluidin

(1) (3) (4)

aus $C_6H_3 \cdot N(CH_3)_2 \cdot NH_2 \cdot CH_3$

$N(CH_3)_2$

OH

CH_3

In eine Lösung von 5 gr. (ein Molekül) Di-methyl-diamido-toluol in acht Molekülen verdünnten Salzsäure wurde eine Lösung von 2,3 gr. (ein Molekül) Natriumnitrit in 10.5 cc. Wasser langsam eingetragen. Trotzdem eine Temperatur von — 3° bis 0° C eingehalten wurde, fand eine kleine Entwickelung von Stickstoff statt, welche ziemlich lebhaft bei der Einführung von Eisstückchen in die Flüssigkeit wurde. Nach dem Eintragen des Natriumnitrits zeigte eine kleine Probe der Flüssigkeit mit R-Salz geprüft die Diazo-Reaktion. Die Diazolösung wurde stehen gelassen bis sie, unter lebhafter Stickstoffentwickelung die Temperatur des Zimmers erreicht hatte, langsam bis zum Sieden gebracht und während einiger Minuten gekocht. Die hierbei sich ergebende Flüssigkeit wurde hierauf bis auf 0° C abgekühlt. Bei dieser Temperatur war sie vollkommen klar und von einer hellroten Farbe. Sie wurde dann, unter Ausscheidung eines flockigen wie Mangancarbonat gefärbten Niederschlages, mit festem Natriumcarbonat alkalisch gemacht. Dieser Niederschlag wurde abfiltriert und getrocknet. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heissem Wasser schmolz er bei 104.5° C.

Die Ausbeute auf Oxy-di-Methyl-p-Toluidin gerechnet war fast theoretisch.

Nachdem dieser Körper denselben Schmelzpunkt zeigte, als das durch Verschmelzen des Natriumsalzes der später beschriebenen Sulfosäure des Di-methyl-p-Toluidins, erhaltene Kresol, so wurde hier nur eine Stickstoffbestimmung vorgenommen.

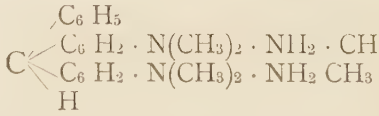
0.2705 gr. Substanz gab bei 743.8 mm. Druck und 18° C. 22.4 cc. N dann:

	Gefunden	Für $C_9 H_{13} NO$ berechnet.
N	9.36 %	9.27 %

Dieses Di-methyl-amido-kresol ist in Alkohol sehr leicht, in heissem Wasser weniger leicht, löslich. Aus beiden Lösungsmitteln scheidet es sich in schönen, weissen Krystallen aus, und schmilzt bei 104.5° C. Es destilliert unzersetzt im kohlensauren Strom unter vermindertem Druck.

Dem Diamin entsprechend kommt diesem Kresol die obenangegebene Formel zu.

Tetra-Methyl-tetra-Amido-di-Tolyl-Phenyl-Methan.



Analog dem Metatoluylendiamin sollte Di-methyl-di-amido-toluol, $C_6 H_3 \cdot \overset{(1)}{N}(CH_3)_2 \cdot \overset{(3)}{N}H_2 \cdot \overset{(4)}{C}H_3$, durch Kondensation mit Benzaldehyd ein Triphenylmethanderivat von der obigen Formel liefern.

Die Kondensation des Di-methyl-di-amido-Toluols ging nach dem von Friedlaender[1]) zur Darstellung von Tetra-amido-di-Tolyl-phenyl-Methan angegebenen Verfahren leicht;

[1]) Friedlaender: Fortschritte der Theerfarbenfabrikation. Zweiter Teil, Seite 104 (1887—1890).

aber es gelang nicht, den Körper weder als Salz, noch in freiem Zustande zur Vornahme einer Analyse genügend rein darzustellen.

In Alkohol und Aether war die freie Base leicht, in Benzol weniger löslich; in Ligroin war sie unlöslich.

Versuche die freie Base aus Alkohol und aus Aether, und aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol zu krystallisieren, gelangen nicht. Nach vielfach wiederholter Fällung aus Benzol mit Ligroin erstarrte die im Anfange sich stets ölig abscheidende freie Base endlich zu krystallinischen Rosetten, welche innerhalb 129°—131° C schmolzen. Aus Alkohol schied sie sich immer nur als ölige Masse ab.

Das farblose Essigsauresalz mit Bleisuperoxyd und mit Chloranil oxydiert nahm eine braune Farbe an.

Sulfonierung des Di-Methyl-p-Toluidins.

250 gr. Di-Methyl-para-Toluidin wurden in 250 gr. Schwefelsäure von 66 Bé. gelöst und 1000 gr. einer rauchenden Schwefelsäure von 40 % Anhydridgehalt allmählich eingetragen, welche mit der schon vorhandenen Schwefelsäure eine Schwefelsäure von ungefähr 24.8 % Anhydridgehalt giebt. Dieses Reaktionsgemisch wurde durch dreizehn Stunden stehen gelassen und während sechs Stunden auf 100° bis 105° C. erhitzt, wonach vollständige Sulfonierung erreicht war. Es wurde dann auf bekannte Weise ausgekalkt und die Calciumsalz-Lösung bis zur Krystallisation eingedampft. Die Ausbeute betrug 800 gr. Das entspricht 83 % der Theorie, auf $(C_9H_{12}NSO_3Ca^1/_2)_2 3 H_2O$ berechnet.

0.9092 gr. des zweimal umkrystallisierten Calciumsalzes gab 0.9525 gr. CaO. und 1,3014 gr. desselben beim Erhitzen auf 120°—130° C verloren 0.13 gr. H_2O. dann:

	Gefunden	Für $(C_9H_{12}NSO_3Ca^1/_2)_2 3 H_2O$ berechnet.
Ca.	7.48 %	7.66 %
H_2O	9.99 %	10.34 %

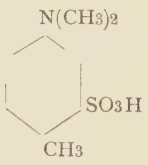
Das Calciumsalz der Di-methyl-p-toluidin-sulfosäure ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisiert daraus in schneeweissen Nadeln. Auf Grund der Analyse kommt ihm die Formel $(C_9 H_{12} N SO_3 Ca^1/_2)_2 \cdot 3 H_2O$ zu.

Ein Teil des Calciumsalzes wurde durch Natriumcarbonat in das Natriumsalz übergeführt. Dieses ist auch in Wasser sehr leicht löslich und krystallisiert daraus in weissen Blättern.

1.2365 gr. des Natriumsalzes gaben 0.3365 gr. $Na_2 SO_4$ und 1.1455 gr. auf 120°–130° C erhitzt, verloren 0.0816 gr. H_2O. dann:

	Gefunden	Für $C_9 H_{12} N SO_3 Na H_2O$ berechnet.
Na.	9.02 %	9.02 %
H_2O	7.12 %	7 06 %

Mit Kali geschmolzen giebt das Natrium dasselbe Oxy-di-Methyl-p-Toluidin, welches beim Kochen der Diazolösung des Di-Methyl-di-amido-Toluol, $C_6 H_3 \cdot \overset{(1)}{N}(CH_3)_2 \cdot \overset{(3)}{N}H_2 \cdot \overset{(4)}{C}H_3$, erhalten wurde. Es ist daher anzunehmen, dass die Konstitution der Sulfosäure, welche bei der Sulfonierung von Di-Methyl-p-Toluidin entsteht, die aufgelöste Formel:



hat.

Der Analyse nach kommt die Formel: $C_9 H_{12} N SO_3 Na \cdot H_2O$ dem Natriumsalz zu.

Darstellung von m-Oxy-di-Methyl-p-Toluidin

aus $C_6 H_3\text{-}N(CH_3)_2\text{-}SO_3 Na\text{-}CH_3$ (1) (3) (4)

$N(CH_3)_2$

OH

CH_3

Diese Darstellung wurde beim Schmelzen des getrockneten Natriumsalzes in einem offenen, eisernen Tiegel mit Aetznatron oder Aetzkali ausgeführt.

Es wurden im ganzen dreizehn verschiedene Schmelzungen unternommen, deren Arbeitsbedingungen und Ausbeuten in nachstehender Tabelle zusammengefasst sind. Zu deren Erklärung sei es gesagt, dass in allen Proben festes Alkali in Wasser gelöst, die Temperatur auf die in der Tabelle angegebene Höhe gesteigert, und das Natriumsalz der Sulfosäure dann erst eingetragen wurde. Die Schmelze wurde dann mit Wasser behandelt, die erhaltene Lösung mit Salzsäure unter lebhafter Entwicklung von Schwefligsäureanhydrid sauer gemacht, von den ausgeschiedenen Unreinigkeiten abfiltriert und das Kresol als ein weisser bis grauer, zuweilen krystallinischer, zuweilen flockiger Niederschlag mit Natriumcarbonat gefällt und aus Wasser oder aus Alkohol und Wasser umkrystallisiert.

Tabelle der Arbeitsbedingungen und Ausbeute.

Lfd. No.	Schmelzgemisch	Schmelz-Temp. °C	Eintragungsdauer d. NaSalzes Min.	Gesamt-Schmelzdauer Min.	Ausbeute an Kresol Gr.	Ausbeute in % der Theorie Gr.
1	10 gr. NaSalz; 10 gr. NaOH; 2 gr H_2O	235–245	13	25	0·4	6·3
2	» » »		10	15	0·3	5·0
3	» » »		10	35	0·3	5·0
4	10 gr. NaSalz; 10 gr. NaOH; 4 gr. H_2O	220–225	7	10	0·2	3·1
5	6 gr H_2O	200–215	7	25	0·4	6·3
6	» » »	210–225	15	40	0·35	5·5
7	» » »	250–260	5	10	0·5	7·8
8	» » »	»	5	25	0·57	8·9
9	» » »	»	7	35	0·6	9·4
10	» 10 gr. KOH; »	220–230	7	30	2·6	40·7
11	» » 2 gr. H_2O	250–260	7	15	2·8	44·0
12	„ » »	»	7	30	2·95	46·3
13	100 gr. NaSalz; 100 gr. KOH; 20 gr. H_2O	»	15	30	44·16	69·3

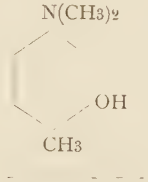
Aus der Tabelle kann man ersehen, dass Natronhydrat sich zu dieser Schmelzung nicht eignet, während man mit Kalihydrat in den unter Versuch 13 stehenden Bedingungen 69,3 % der theoretischen Menge an Kresol erhält.

Das Kresol zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 104,5° C.

0.213 gr. Substanz gab 0.5575 gr. CO_2 und 0.167 gr. H_2O und 0.2541 gr. Substanz gab bei 740 2 mm. Druck und 19.5° C., 21.43 cc. N. dann:

	Gefunden	Für $C_9 H_{13} NO$ berechnet.
C.	71.35 %	71.52 %
H.	8.68 %	8.61 %
N.	9.41 %	9 27 %

Sein Aussehen, sein Verhalten und der Schmelzpunkt von 104.5° C sind vollkommen identisch mit dem bereits früher besprochenen Kresol, welches durch Diazotieren und Verkochung der Amidoverbindung mit Wasser gewonnen wurde, so dass es die gleiche Konstitution besitzen muss. Die aufgelöste Formel des Kresols wäre demnach



Résumé.

Vorstehende Untersuchungen über das Dimethyl-para-Toluidin erstrecken sich auf die Beschreibung des Nitrosoderivates und seiner verschiedenen Reduktionsprodukte, seiner Kondensation mit Schwefelkohlenstoff und Benzaldehyd, der Darstellung des Chrysoïdins, der Sulfosäure und des Kresols.

Das Toluidinderivat scheint die gleiche Reaktionsfähigkeit wie das Dimethylanilin zu besitzen, jedoch wird diese in vielen Fällen durch die Besetzung der para Stelle modifiziert. Es war darum nicht uninteressant, das Verhalten der verschiedenen Substituenten unter solchen Bedingungen zu studieren. So

zeigt die Nitrosogruppe die Eigenschaft, bei besetzter para Stelle, nicht in den Ring, sondern in die Seitenkette zu treten bei gleichzeitiger Eliminierung eines Methylradikals. Die Stellung der Sulfogruppe erklärt sich nach vorstehenden Beobachtungen zweifelsohne in meta zu der Amidogruppe, und ist dieses das einzige Produkt, welches entsteht — mit einer Ausbeute von 83 %. Die bei Sulfonierung des Dimethylanilins in Hauptmenge von Smyth (Ber. VI. 344) und später Armstrong (Ber. VI. 663) erhaltene Sulfosäure wird von Michaelis und Godchaux (Ber. XIII. 553) als para Säure erklärt. Die besetzte para Stellung hindert den Eintritt der Sulfogruppe nicht, sie nimmt in dem Falle die meta Stellung ein. Dies auch erinnert an Dimethylanilin, welches bei Sulfonierung mit rauchender Schwefelsäure ebenfalls ein meta Derivat liefert.

Bei Nitrierung des di-Methyl-para-Toluidins wird ein einheitliches Produkt erhalten. Die Bildung des Chrysoidins bewies, dass das Nitro- wie das entsprechende durch Reduktion gewonnene Amido-Produkt die Nitro- resp. Amidogruppe in meta zu der $N(CH_3)_2$-Gruppe enthalte. Das Dimethylanilin gab nitriert in Hauptmenge meta und etwas para. Es entspricht dies ganz dem Verhalten des Toluidins.

Die Reduktion des Nitroderivates mit Ammoniumsulfid ergab gar keine Ausbeute. In saurer Lösung aber verlief die Reduktion anstandslos, besonders bei Anwendung von Zinn und Salzsäure, wobei das Zinndoppelsalz auskrystallisiert. Noch leichter war es, das Zinn mit Natronlauge vorerst in Lösung zu bringen. In alkalischer Lösung gab Zink und Natronlauge je nach den theoretischen Quantitäten des angewandten Zinks, den Azoxy- oder Azo-Körper. Natriummethylat hingegen wollte den Nitrokörper nur zu Azoverbindung reduzieren und auch dieses nur bei gleichzeitiger Bildung vieler Unreinigkeiten. Die Azoxyverbindung konnte bei Verwendung der quantitativen Menge Natriummethylat aber gar nicht isoliert werden. Es resultierten Schmieren.

Die Amidoverbindung war ein unbeständiger Körper, der sich an der Luft schwärzte, ein Zinndoppelsalz und eine Pikrinsäuredoppelverbindung gab; sich in reinem Zustand un-

zersetzt destillieren liess; die Diazotierung in wässeriger Lösung mit Natriumnitrit aber nur bei Einhaltung einer sehr niederen Temperatur gestattete. Sobald diese über 0° C stieg, entwichen Ströme Stickstoffs. Die Verkochung der Diazogruppe ging glatt und krystallisierte das Kresol in theoretischer Quantität aus.

Die Kondensation mit Benzaldehyd verlief zwar leicht, doch gelang die Reindarstellung des Triphenylmethanderivates infolge dessen hartnäckigen Sträubens zu krystallisieren nur schlecht.

Die Sulfosäure gab lösliche Natrium- und Calciumsalze, und liess sich nach Feststellung der geeigneten Bedingungen mit Kalihydrat mit recht guter, mit Natronhydrat jedoch stets mit mangelhafter Ausbeute zu dem Kresol verschmelzen. Das auf beiden Wegen erhaltene Kresol wies den Schmelzpunkt 104.5° C. auf.

Zusammenstellung der in vorstehender Arbeit erhaltenen Körper.

Name	Formel	Sm-P	S-P.
Nitroso-methyl-para-toluidin	$C_6H_4{\cdot}N(CH_3{\cdot}NO){\cdot}CH_3$	50°	
Nitro-di-methyl-para-toluidin	$C_6H_3{\cdot}N(CH_3)_2{\cdot}NO_2{\cdot}CH_3$	37°.5	
Azoxy-di-methyl-para-toluidin	$C_6H_3{\cdot}CH_3{\cdot}N(CH_3)_2{\cdot}N{-}N{\cdot}(CH_3)_2N{\cdot}CH_3{\cdot}C_6H_3$ (O)	125°. 5	
Azo-di-methyl-para-toluidin	$C_6H_3{\cdot}CH_3{\cdot}N(CH_3)_2{\cdot}N{=}N(CH_3)_2N{\cdot}CH_3{\cdot}C_6H_3$	158°	
Di-methyl-di-amido-toluol	$C_6H_3{\cdot}N(CH_3)_2{\cdot}NH_2{\cdot}CH_3$	53°	269°
Di-methyl di-amido-toluol Zinndoppelsalz	$C_{19}H_{14}N_2{\cdot}2HCl{\cdot}SnCl_2{\cdot}2H_2O$		
Di-methyl-di-amido-toluol-pikrinsauredoppelverb?	$C_{19}H_{14}N_2{\cdot}2C_6H_2{\cdot}(NO_2)_3{\cdot}OH$		
Aceto-di-methyl-di amido-toluol	$C_6H_3{\cdot}N(CH_3)_2{\cdot}N(H{\cdot}C_2H_3O){\cdot}CH_3$	131°	
Symmetrische tetra-methyl-di-p-toluidin-sulfharnstoff	$CS(NH{\cdot}C_6H_3{\cdot}N(CH_3)_2{\cdot}CH_3)_2$	155°.5	
Benzol-azo-amido-di-methyl-para-toluidin	$C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_2{\cdot}N(CH_3)_2NH_2{\cdot}CH_3$	98°	
Benzol-azo-amido-di-methyl-p-toluidin-chlorhydrat	$C_{15}H_{18}N_4{\cdot}HCl$		
Benzol-azo-amido-di-methyl-p-toluidin-acetat	$C_{15}H_{18}N_4{\cdot}C_2H_4O_2$	158°	
Oxy-di-methyl-para-toluidin	$C_6H_3{\cdot}N(CH_3)_2{\cdot}OH{\cdot}CH_3$	104°.5	
Tetra-methyl-tetra-amido-di-tolyl-phenyl-methan.	$C(C_6H_5)H[C_6H_2{\cdot}N(CH_3)_2{\cdot}NH_2{\cdot}CH_3]_2$	129° bis 131°	
Calciumsalz der di-methyl-para-toluidin-sulfosäure	$[C_6H_3{\cdot}N(CH_3)_2{\cdot}CH_3{\cdot}SO_3]_2Ca{\cdot}3H_2O$		
Natriumsalz der di-methyl-para-toluidin-sulfosäure	$C_6H_3{\cdot}N(CH_3)_2{\cdot}CH_3{\cdot}SO_3Na{\cdot}H_2O.$		

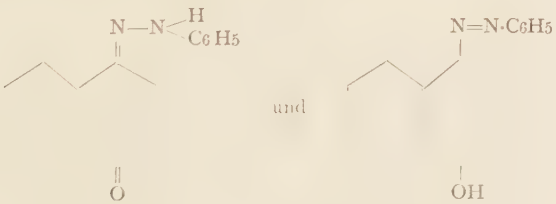
ÜBER DIE

KONDENSATION VON PHENANTHRENCHINON

MIT PHENYLHYDRAZIN.

Im Jahre 1883 hat Zincke[1]) die Kondensation von Phenanthrenchinon und Phenylhydrazin ausgeführt, indem er das Chinon mit Eisessig übergoss und sodann salzsaures Phenylhydrazin zusetzte, wobei es sich vorteilhaft erwies, in der Wärme zu arbeiten. Das sogenannte »Hydrazon« schied sich in hellroten Nadeln aus, war in Alkohol schwer löslich und zeigte den Schmelzpunkt 165° C.

Ein Jahr später hat derselbe Forscher gefunden,[2]) dass α Naphtochinon, kondensiert mit Phenylhydrazin einen Körper giebt, welcher die tautomeren Formeln



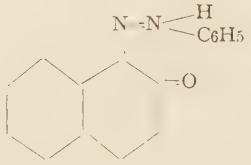
Hydrazid Oxyazo

besitzt, je nachdem er in Säuren oder Alkohol gelöst ist; während β Naphtochinon unter denselben Bedingungen einen

[1]) Ber. XVI. 1563.

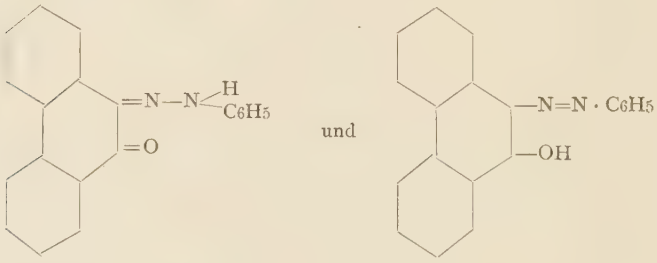
[2]) Ber. XVII. 3026.

Körper liefert, welchem er die Formel eines Hydrazids zuschreibt, nämlich



Im Jahre 1887 patentierte die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin[1]) eine Methode für die Darstellung von orange bis roten Farbstoffen, welche auf die Einwirkung von Sulfosäuren aromatischer Hydrazine auf Phenanthrenchinon, und zwar zweier Moleküle der ersteren auf ein Molekül des letzteren beruht.

Es ist Aufgabe der folgenden Arbeit, festzustellen, ob erstens: bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenanthrenchinon ein Körper mit den tautomeren Formeln



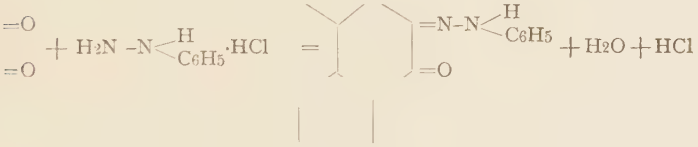
analog dem α Naphtochinon, oder nur einer von diesen, wie beim β Naphtochinon, und zwar welcher entstehe; und zweitens, ob in dem Fall, dass das entstandene Produkt sich als ein Oxy-azo-Körper auffassen lässt, die Anwendung von zwei Molekülen sulfosaurem aromatischen Hydrazin auf ein Molekül bei der Darstellung der oben genannten orange bis roten Farbstoffe nicht eine Verschwendung von einem Molekül sulfosaurem aromatischen Hydrazin sei.

[1]) D. Patent. 40745 vom 27. Jan. 1887. Kl. 22.

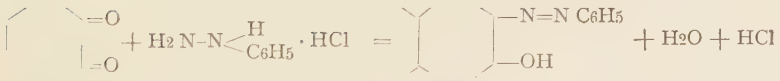
Darstellung des sogenannten Hydrazons des Phenanthrenchinons.

Diese Darstellung wurde ausgeführt nach der schon erwähnten Beschreibung von Zincke. Man erhielt eine Ausbeute von 85.1 % der theoretischen Menge. Das so dargestellte Hydrazon schmolz bei 163° C (unkorrigiert). Zincke fand den Schmelzpunkt 165° C.

Es entsteht nun die Frage: Ist die Reaktion nach der Gleichung



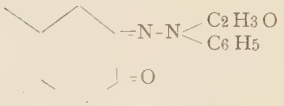
oder aber



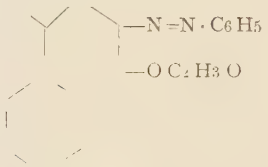
verlaufen; d. h. hat das erhaltene Produkt die Konstitution eines Hydrazides, oder eines Oxyazokörpers?

Wenn es ein Hydrazid wäre, so sollte es, erstens: mit einem Molekül Phenylhydrazin ein Osazon; zweitens: mit einem Molekül ein Hydrazoxim bilden. Im Fall aber, dass ihm die Oxyazo-Formel zukäme, würden weder Osazon, noch Hydrazoxim zu erwarten sein; wohl aber ein Natriumsalz mit Natriumaethylat und einen Aethylaether mit Natriumaethylat und Aethyljodid.

Ferner kommt die Hydrazon-Formel dem Produkt zu, so sollte es mit Essigsäureanhydrid ein Acetoderivat von der Formel



liefern; wenn aber es ein Oxyazokörper ist, so ist der Ester



zu erwarten, und bei der Reduktion des entstehenden Acetoderivats hat man ein Mittel, auf die Konstitution des ursprünglichen Körpers zu gelangen.

Um diese Frage zu lösen, wurden Versuche gemacht, die obengenannten Derivate darzustellen und zwar nach der vorliegenden Beschreibung.

A. Versuche zum Beweis der eventuellen Existenz der Hydrazo-Formel.

I. Zur Darstellung des Osazons.

a) In offenem Gefäss.

Zu einem Gemisch von 3 gr. Phenanthrenchinon (ein Molekül) und 50 gr. Eisessig wurden 4,2 gr. Phenylhydrazinhydrochlorid (zwei Moleküle) mit etwas Wasser zu einem Brei

angerührt, zugesetzt. Das Gemisch wurde dann in offenem Gefässe auf dem Wasserbade erhitzt. Nach sechsundachtzig Stunden und nach acht Tagen wurden Proben genommen und diese in Wasser gegossen. Der sich ausscheidende rote Körper zeigte ganz das Aussehen des sog. Hydrazons und schmolz genau bei demselben Grade — 163° C.

Ein zweiter Versuch wurde in offenem Gefäss gemacht, bei welchem ein Molekül Phenylhydrazinhydrochlorid mit einem Molekül Hydrazon in Eisessig während sechsundachtzig Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurde, wie in vorhergehendem Falle und auch mit demselben Erfolg.

b) In zugeschmolzenem Rohr.

Ein Teil des durch sechsundachtzig Stunden und acht Tage am Wasserbade im offenen, obengenannten Gefässe erwähnten Gemisches wurde dann während 5 Stunden auf 130° bis 140° C in geschlossenem Rohr erhitzt und eine Probe genommen. Beim Eingiessen derselben in Wasser schied sich ein Körper aus, welcher nach dem Umkrystallisieren bei 162° C. schmolz und welcher ganz das Aussehen des Ausgangsproduktes hatte; auch reduzierte das Waschwasser Fehling'sche Lösung — ein Beweis, dass es unverändertes Phenylhydrazin enthielt.

Nachdem das Rohr wieder geschlossen war, wurde es noch sechs Stunden auf 170° bis 180° C. erhitzt. Beim neuerlichen Öffnen des Rohrs entwich eine ziemlich grosse Menge Gas. Der Inhalt in Wasser gegossen gab eine theerige Masse, aus welcher nichts isoliert werden konnte.

Aus den vorhergehenden Versuchen darf man schliessen, dass im zugeschmolzenen Rohre bei 130° bis 140° C, und im offenen Gefäss Phenanthrenchinonphenylhydrazid und Phenylhydrazin in Eisessig keine Wirkung auf einander haben; d. h. dass kein Osazon entsteht, und dass im Rohre bei 170° bis 180° C. Zersetzung eintritt.

II. Zur Darstellung des Hydrazoxims.

2 gr. Hydrazon wurden fein gepulvert, in Eisessig suspendiert und 1 gr. (zwei Moleküle) Hydroxylaminhydrochlorid in alkoholischer Lösung und 2 gr. krystallinisches Natriumacetat in wenig Wasser gelöst, zugefügt.

Wenn das sog. Hydrazon wirklich ein Hydrazon wäre, so könnte man in diesem Gemische eine Reaktion nach der Gleichung

$$\begin{matrix} C_6H_4\cdot C:N\cdot N\lessdot^{H}_{R} \\ \dot{C}_6H_4\cdot\dot{C}:O \end{matrix} + H_2N\cdot OH = \begin{matrix} C_6H_4\cdot C:N\cdot N\lessdot^{H}_{R} \\ \dot{C}_6H_4\cdot\dot{C}:N\cdot OH \end{matrix} + H_2O$$

erwarten.

Das Gemisch wurde erstens am Wasserbade durch zehn Stunden in offenem Gefäss, und dann in zugeschmolzenem Rohr durch zweiundeinhalb Stunden bei 135° bis 145° C. erhitzt. Da die nach jedesmaligem Erhitzen entnommenen und umkrystallisierten Proben stets wieder den Schmelzpunkt 120° C zeigten, so ist es anzunehmen, dass keine Reaktion stattgefunden hatte, d. h. dass kein Hydrazoxim gebildet war.

III. Zur Darstellung des Acetoderivats.

a) Versuche in offenem Gefäss.

1 gr. sog. Hydrazon, 1 gr. entwässertes Natriumacetat und überschüssiges Essigsäureanhydrid wurden in einem kleinen, mit Rückflussrohr versehenen Kolben zum Sieden gebracht. Nach sechs und zwölf Stunden wurden kleine Proben entnommen. Nachdem dieselben mit Wasser geschüttelt wurden, erhielt man ein Produkt, welches im Aussehen dem Ausgangsprodukt gleich war. Nach einmaligem Umkrystallisieren schmolz es bei 161°—162° C.

b) Versuche in geschlossenem Rohr.

Hier wurden dieselben Substanzen in denselben Quantitäten angewendet, wie bei dem Versuche im offenen Gefäss, jedoch wurde in geschlossenem Rohr erhitzt, erstens während sechs Stunden auf 150° bis 170° C und dann noch vierzehn

Stunden auf 200° bis 210° C. Beim Eröffnen des Rohres nach sechsstündigem Erhitzen entwich kein Gas. Sein Inhalt bestand aus einer roten Flüssigkeit und roten Krystallen. Eine kleine Probe des Inhalts in Wasser gegossen lieferte rote Krystalle, die nach Reinigen mit Blutkohle und einmaligem Umkrystallisieren aus Essigsäure bei 162° C schmolzen. Ein anderes Aussehen zeigte der Rohrinhalt nach vierzehnstündigem Erhitzen. Er bestand ausschliesslich aus einer dunkeln Flüssigkeit, welche in Wasser gegossen eine schwarze Schmiere lieferte, aus welcher kein Produkt zu erhalten war. Es ist anzunehmen, dass hier Zersetzung eingetreten ist.

Aus diesen Versuchen, das Acetoderivat darzustellen, darf man schliessen, dass im geschlossenen Rohr bei 150° bis 170° C und im offenen Gefäss Essigsäureanhydrid nicht auf das sog. Hydrazon einwirkt, d. h. dass kein Acetoderivat entsteht und dass im Rohr bei 200° bis 210° C Zersetzung eintritt.

B. Versuche zur Prüfung auf die Oxyazo-Formel.

Wenn dem sog. Hydrazon die Oxyazo-Formel zukommt, so ist es zu erwarten, dass es mit Natriumaethylat ein Natriumsalz nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_4\cdot C\cdot N{:}N\cdot C_6H_5 \\ \dot{C}_6H_4\cdot \dot{C}\cdot OH \end{matrix} + NaOC_2H_5 = \begin{matrix} C_6H_4\cdot C\cdot N{:}N\cdot C_6H_5 \\ \dot{C}_6H_4\cdot \ddot{C}\cdot ONa \end{matrix} + C_2H_5OH$$

zu bilden vermag, und dass in diesem Falle dieses Natriumsalz mit Aethyljodid einen Aethylaether nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_4\cdot C\cdot N{:}N\cdot C_6H_5 \\ \dot{C}_6H_4\cdot \ddot{C}\cdot ONa \end{matrix} + C_2H_5J = \begin{matrix} C_6H_4\cdot C\cdot N{:}N\cdot C_6H_5 \\ \dot{C}_6H_4\cdot \ddot{C}\cdot OC_2H_5 \end{matrix} + NaJ$$

liefern müsste, und dieser Aether müsste bei der Reduktion Anilin und Amidophenanthrolaether liefern.

I. Zur Darstellung des Natriumsalzes.

0.3 gr. Natrium wurde in wenig überschüssigem absoluten Alkohol gelöst und 3 gr. feingepulvertes sog. Hydrazon dazu gegeben. In der Kälte fand keine Lösung statt, wohl aber

nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade. Die Lösung war von einer tiefroten Farbe und schied beim Filtrieren in der Hitze eine grosse Menge hellrote Krystalle sogleich auf dem Filter aus. Das Filtrat sonderte in der Kälte eine weitere Menge gleicher Krystalle aus. Ein Teil der letztern wurde, ohne sie zu waschen zwischen Filtrierpapier getrocknet und zeigte den Schmelzpunkt 162°—163° C.

Der Umstand, dass das sog. Hydrazon in Alkali schwer, in Natriumaethylat aber leicht löslich ist, konnte damit erklärt werden, dass es in der Wärme mit Natriumaethylat ein lösliches Salz bildet, welches sich aber bei Abkühlung unter Abscheidung unveränderten sog. Hydrazons wieder zersetzt.

II. Zur Darstellung des Aethylaethers.

a) In offenem Gefäss.

0.3 gr. Natrium wurde in Überschuss von absolutem Alkohol gelöst, 3 gr. feingepulvertes sog. Hydrazon und 10 gr. Aethyljodid zugefügt und das Ganze unter Rückflusskühlung auf dem Wasserbade durch vier Stunden erhitzt. Die nach Abkühlung hellroten ausgeschiedenen Krystalle wurden abfiltriert, mit Alkohol gewaschen, dann tüchtig mit Wasser, saurem Natriumsulfit und wenig Salzsäure geschüttelt, abfiltriert und mit Wasser wieder gewaschen. Der so erhaltene Körper sah wie unverändertes Untersuchungsprodukt aus und schmolz bei 163°—164° C.

b) In geschlossenem Rohr.

2 gr. Untersuchungsprodukt wurden mit alkoholischen Natriumaethylat und 5 gr. Aethyljodid zuerst durch vier Stunden bei 100° C und dann durch sechs Stunden bei 120—130° C im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, aber in jedem Falle mit demselben negativen Erfolg, wie beim Versuch im offenen Gefäss. Die gesammte Menge des angewandten Ausgangsproduktes wurde zurückerhalten.

Man sieht daraus, dass Natriumaethylat und Aethyljodid mit dem sog. Hydrazon erhitzt weder in offenem noch im geschlossenen Gefäss ein Aethylderivat liefern.

C. Versuche um zu sehen, ob die Anwendung von zwei Molekülen Sulfosäuren aromatischen Hydrazins auf ein Molekül Phenantrenchinon bei der Darstellung von gelb bis roten Farbstoffen, nach dem schon erwähnten patentierten Verfahren, nicht eine Verschwendung eines Moleküls des Hydrazins sei.

Nachdem die Versuche unter (*A*) und (*B*) dafür sprechen, dass das sog. Hydrazon kein di-Hydrazon liefern kann, so ist es im höchsten Grade wahrscheinlich, dass nur ein Molekül der im Patente der Aktiengesellschaft angewandten aromatischen Hydrazinsulfosäure zur Geltung kommt, entsprechend der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_4\cdot C:O \\ C_6H_4\cdot C:O \end{matrix} + H_2N\cdot N\begin{matrix} H \\ C_6H_4\cdot SO_3H \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_4C\cdot N:N\cdot C_6H_4SO_3H \\ C_6H_4C\cdot OH \end{matrix} + H_2O$$

Bei den folgenden Versuchen ist dies aus dem Gebiet der Wahrscheinlichkeit in das der Sicherheit gebracht worden.

I. Einwirkung von einem Molekül Phenylhydrazinsulfosäure auf ein Molekül Phenanthrenchinon.

5 gr. Phenanthrenchinon (ein Molekül) und 4.5 gr. Phenylhydrazinsulfosäure (ein Molekül) wurden mit 32 cc. Wasser eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und dann zum Sieden gebracht. Es bildete sich eine tief-rote Lösung, welche noch etwas unverändertes Phenanthrenchinon enthielt. Dieses wurde abfiltriert und das Filtrat abkühlen gelassen. Es erstarrte zu einer Gallerte. Diese wurde in eine Lösung von 0.44 gr. Natrium in 20 gr. Alkohol eingetragen, auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Lösung erhitzt. Nach der Abkühlung schied sich ein tief-roter Niederschlag aus, welcher mit wenig Wasser gewaschen und aus 30 gr. 30prozentigem Alkohol umkrystallisiert wurde. Das Salz stellte dunkelrote Blätter dar. Nach dem Trocknen bei 120°—130° C wurde darin der Natriumgehalt bestimmt.

1.842 gr. der Substanz gaben 0.3265 gr. Na_2SO_4
Dies entspricht 5·741% Na. Der Formel $C_{20}H_{13}N_2O_4SNa$ entspräche 5·75% Na.

II. Einwirkung von zwei Molekülen Phenylhydrazinsulfosäure auf ein Molekül Phenanthrenchinon.

Dieser Versuch wurde in derselben Weise ausgeführt, wie der vorhergehende; nur mit dem Unterschiede, dass auf 5 gr. Phenanthrenchinon (ein Molekül), 9 gr. Phenylhydrazinsulfosäure (zwei Moleküle) verwendet und das Reaktionsprodukt in eine Lösung von 0.88 gr. Natrium (zwei Atome) in Alkohol eingetragen wurde. Das nach der Abkühlung sich ausscheidende Natriumsalz, welches ganz dasselbe Aussehen wie das im vorhergehenden Versuche erhaltene Produkt hatte, wurde mit wenig Wasser gewaschen und aus 30prozentigem Alkohol umkrystallisiert.

Bei der Bestimmung des Natriumgehaltes erhielt man folgende Zahlen: 1.6375 gr. des Salzes gab 0.293 gr. Na_2SO_4.

Dies entspricht 5.794 % Na. Der Theorie entspräche für die Formeln

$$\begin{matrix} C_6H_4 \cdot C \cdot N : C_6H_4SO_3Na \\ \dot{C}_6H_4 \cdot \dot{C} \cdot OH \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} C_6H_4 \cdot C : N \cdot N \begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown C_6H_4 \end{matrix} SO_3Na \\ C_6H_4 \cdot C : N \cdot N \begin{matrix} \diagup C_6H_4 \\ \diagdown H \end{matrix} SO_3Na \end{matrix}$$

5.75 % resp. 7.796 % Natrium.

Es erhellt aus diesen Versuchen zur Genüge, dass dem nach beiden oben beschriebenen Methoden gewonnenen Natrium-Salz die Konstitutionsformel:

$$\begin{matrix} C_6H_4 \cdot C \cdot N : N \cdot C_6H_4SO_3Na \\ \dot{C}_6H_4 \cdot \ddot{C} \cdot OH \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} C_6H_4 \cdot C : N \cdot N \cdot C_6H_4SO_3Na \\ \dot{C}_6H_4 \cdot \ddot{C} : O \end{matrix}$$

zukommt, und dass daher bei der Einwirkung von zwei Molekülen Phenylhydrazinsulfosäure auf ein Molekül Phenanthrenchinon nur eines der erstern in Reaktion tritt. Das zweite Molekül der Sulfosäure ist demnach für die Bildung des sog. Hydrazonsulfosaurensalzes vollkommen überflüssig und bedeutet die im Patente der Aktiengesellschaft zu Berlin gegebene Vorschrift eine Verschwendung von fünfzig Prozent der Phenylhydrazinsulfosäure.

Résumé.

Die vorstehenden Untersuchungen ergaben, dass das sog. Hydrazon in saurer Lösung unfähig ist, sich mit Phenylhydrazin noch mit Phenylhydrazinsulfosäure, noch mit Hydroxylamin zu kondensieren; es wurde weiters gezeigt, dass das sog. Hydrazon weit löslicher in heissem alkoholischem Natriumalkoholat ist, als in heissem Alkohol — beides Thatsachen, welche dem bis jetzt beobachteten Verhalten der Hydrazone absolut nicht entsprechen; hingegen durch Annahme der isomeren Oxyazoformel eine ebenso verständliche als einfache Lösung finden.

Der negative Charakter der Resultate vorstehender Arbeit lässt allerdings keinen festen Schluss über die Beschaffenheit und Konstitution des Kondensationsproduktes aus einem Molekül Phenanthrenchinon und einem Phenylhydrazin zu; doch scheint es, wie bemerkt, alles dafür zu sprechen, dass dasselbe sowohl in saurer als alkoholischer Lösung ein einheitliches ist mit der Formel eines Oxyazokörpers und keine gleichzeitige Bildung von tautomeren Körpern stattfindet.

Das Verhalten des Phenantrenchinons bei dieser Kondensation scheint daher weder eine Analogie mit den Resultaten Zinckes über α noch β Naphtochinon zu liefern. Der genannte Forscher konstatierte in dem einen Falle je nach dem angewandten Lösungsmittel einen Oxyazokörper oder ein Hydrazon; im andern, dem des β Naphtochinons, stets die Bildung eines Hydrazons. Mit Phenantrenchinon sprachen aber alle vorgenommenen Versuche für das ausschliessliche Entstehen eines Oxyazokörpers.

Endlich wurde die in der Einleitung ausgesprochene Vermutung, dass das mehrfach erwähnte Patent der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin eine Verschwendung eines Moleküls Phenylhydrazinsulfosäure bedeute, bewiesen; es gienge dies aus der Annahme der Bildung eines Oxyazokörpers naturgemäss hervor.